



#8

11/14/02  
MolishAttorney Docket: 2285/51302  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YUMIKO KAWANO ET AL.  
Serial No.: 10/052,306 / Group Art Unit:  
Filed: JANUARY 18, 2002 Examiner:  
Title: METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING  
SEMICONDUCTOR DEVICE

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 11-210149,  
filed in Japan on July 26, 1999, is hereby requested and the right of priority  
under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original  
foreign application.

October 4, 2002

Respectfully submitted,

Herbert I. Cantor

Registration No. 24,392

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844  
HIC:tcv



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

00F002-PCT  
-US  
(CPA)

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月26日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第210149号

[ST.10/C]:

[JP1999-210149]

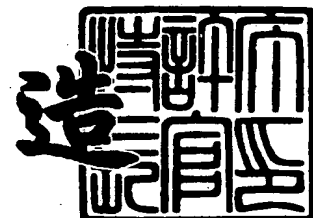
出願人  
Applicant(s):

東京エレクトロン株式会社

2002年 3月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3011876

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP990100

【提出日】 平成11年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

    【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内

    【氏名】 山崎 英亮

【発明者】

    【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内

    【氏名】 河野 有美子

【発明者】

    【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内

    【氏名】 鄭 基市

【特許出願人】

    【識別番号】 000219967

    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095407

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 木村 満

【選任した代理人】

    【識別番号】 100077850

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 芦田 哲仁朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100104916

【弁理士】

【氏名又は名称】 古溝 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100098442

【弁理士】

【氏名又は名称】 木村 美穂子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038380

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法、及び、製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する物質を、処理対象である基板の表面に供給する前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に前記金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記前処理工程は、 $\text{NH}_3$  の吸着を抑制する物質を、前記基板の表面に供給する工程を備え、

前記成膜工程は、前記基板の表面に  $\text{WF}_6$  と  $\text{NH}_3$  とを供給することによって、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜を該基板上に形成する工程を備える、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記前処理工程は、ハロゲン元素を前記基板の表面に供給することによって、該基板の表面に  $\text{NH}_3$  が吸着することを抑制する工程を備える、ことを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記前処理工程は、前記ハロゲン元素として、 $\text{ClF}_3$  又は  $\text{WF}_6$  を前記基板の表面に供給する工程を備える、ことを特徴とする請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記前処理工程は、前記基板の表面に C と H とから構成される基を結合させることによって、該基板の表面に  $\text{NH}_3$  が吸着することを抑制する工程を備える、ことを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 6】

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMD S (  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$  )、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つを、前記基板の表面に塗布する工程を備える、ことを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 7】

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMD S、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つの蒸気に、前記基板の表面を暴露する工程を備える、ことを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

前記前処理工程は、前記アルコール類として  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 9】

前記前処理工程は、前記ケトン類として  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 10】

ハロゲン元素を基板の表面に供給する前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 11】

基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 12】

前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

基板に前処理を施すための第 1 処理室と、

前記第 1 処理室に、金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する抑制物質を供給する抑制物質供給源と、

金属膜又は金属化合物膜を形成する成膜処理を行うための第 2 処理室と、

前記第 2 処理室内に、前記金属膜又は金属化合物膜を形成するための原料ガスを供給する原料ガス供給源と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項 14】

前記抑制物質供給源は、前記前処理として、前記第 1 処理室内の所定位置に配置された基板の表面に、 $\text{NH}_3$  の吸着を抑制するハロゲン元素を含むガスを供給し、

前記原料ガス供給源は、前記前処理を施された前記基板の表面に  $\text{WF}_6$  ガス及び  $\text{NH}_3$  ガスを供給して、該基板上に窒化タングステン膜を形成する、

ことを特徴とする請求項 13 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 15】

前記抑制物質供給源は、前記ハロゲン元素として、 $\text{WF}_6$  又は  $\text{ClF}_3$  を供給する、ことを特徴とする請求項 14 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 16】

前記抑制物質供給源は、ハロゲン元素を含むガスを、前記基板上に実質的に均一に供給するガス導入手段を備える、ことを特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 17】

前記第 1 処理室と前記第 2 処理室とは、

内部を所定の圧力に保持することが可能であり、前記基板を搬送する搬送手段を備えた真空室を介して接続されている、

ことを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 1 8】

前記第 1 処理室と前記第 2 処理室は、同一の処理室である、ことを特徴とする請求項 1 3 乃至 1 6 の何れか 1 項に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 1 9】

前記原料ガス供給源は、 $WF_6$  ガス及び  $NH_3$  ガスをそれぞれ異なる経路で前記第 2 処理室内の前記基板上に供給する、ことを特徴とする請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 2 0】

前記抑制物質供給源は、前記前処理として、C と H とから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、

前記第 1 処理室は、前記抑制物質を前記基板の表面に塗布して乾燥させることにより、該基板の表面に C と H とから構成される基を結合させる塗布乾燥手段を備える、

ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造装置。

【請求項 2 1】

前記制御物質供給源は、前記前処理として、C と H とから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、

前記第 1 処理室は、前記抑制物質の蒸気を前記基板の表面に流通させることにより、該基板の表面に C と H とから構成される基を結合させる手段を備える、

ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法、及び、製造装置に関する。特に、大容量のキャパシタを有する半導体装置の製造方法、及び、製造装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体装置の微細化に伴い、例えば、より大容量のメモリを実現するために、



より小型でかつ大容量のキャパシタ（コンデンサ）が求められている。このような要求に応じて、容量絶縁膜の材質は、 $\text{SiO}_2$  から  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  へ、キャパシタの構造は、MIS（金属膜／絶縁膜／シリコン）から MIM（金属膜／絶縁膜／金属膜）へと変化しつつある。

【0003】

MIM構造のキャパシタを製造する際、下部電極の形成では、その材質や形成方法に以下のようなことが要求される。

まず、下部電極となる金属膜のカバレッジ（被覆性）がよいこと。そして、下部電極形成後に、酸化雰囲気中で行われる容量絶縁膜（例えば、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）形成工程や結晶化工程で、下部電極が酸化されたり剥がれたりしないことなどである。

以上の要求を満たす材質として窒化タングステンがある。窒化タングステン膜は、タングステン膜や窒化チタン膜に比べて酸化されにくい。

【0004】

以上のような窒化タングステンの下部電極を形成する方法には、例えば以下に示すような5つの方法がある。

(1)  $\text{WF}_6$  ガスと  $\text{NH}_3$  ガスを用いた熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法

(2)  $\text{WF}_6$  ガスと  $\text{NH}_3$  ガスを用いたプラズマCVD法（特開昭64-5015号公報）

(3)  $\text{WF}_6$  ガス、 $\text{N}_2$  ガス、 $\text{H}_2$  ガスを用いたプラズマCVD法（特開昭64-5015号公報）

(4)  $\text{WF}_6$  ガスと  $\text{NF}_3$  ガスを用いたプラズマCVD法（Suzuki et. al "Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Application in 1997" Mater. Res. Soc., 1998, 49）

(5) 有機タングステンソースを用いた熱CVD法（Sun et. al., Proc. of 13th VMIC, 151, 1996）

【0005】

上記（2）～（5）の方法では、（1）の方法に比べ、形成される窒化タング

ステン膜のカバレッジが悪く、製造コストがかかるという問題がある。言い換えると、(1)の方法は、形成される下部電極のカバレッジが良好で、しかも安価である。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、(1)に示した方法によって形成されたMIM構造キャパシタの下部電極（窒化タングステン膜）表面は、平滑である。このため、電極の対向面積が小さく、上記技術では、半導体装置の微細化に伴って要求されるキャパシタの大容量化を実現することは困難である。

従って、本発明は、大容量のキャパシタを形成することが可能な半導体装置の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。また、本発明は、凹凸形状を有する金属膜を形成することが可能な半導体装置の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第1の観点にかかる半導体装置の製造方法は、金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する物質を、処理対象である基板（基板とは、金属膜又は金属化合物膜が成長する土台となる基体のことであり、層間絶縁膜等を含む場合もある）の表面に供給する前処理工程と、前記前処理工程の後、前記基板の表面に前記金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、を備えることを特徴とする。

この発明によれば、基板上に金属膜又は金属化合物膜を形成する前に、前処理を施すことによって、金属膜の表面に凹凸を形成することができる。そして、このような金属膜を電極として使用することによって、大容量のキャパシタを製造することが可能となる。

#### 【0008】

前記前処理工程は、 $\text{NH}_3$ の吸着を抑制する物質を、前記基板の表面に供給する工程を備え、前記成膜工程は、前記基板の表面に $\text{WF}_6$ と $\text{NH}_3$ とを供給する

ことによって、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜を該基板上に形成する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、ハロゲン元素を前記基板の表面に供給することによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記ハロゲン元素として、 $\text{ClF}_3$  又は  $\text{WF}_6$  を前記基板の表面に供給する工程を備えてもよい。

#### 【0009】

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させることによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMDS、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つを、前記基板の表面に塗布して乾燥させる工程を備えてもよい。

#### 【0010】

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMDS、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つの蒸気に、前記基板の表面を暴露して乾燥させる工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記アルコール類として $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を用いる工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記ケトン類として $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ を用いる工程を備えてもよい。

#### 【0011】

本発明の第2の観点にかかる半導体装置の製造方法は、ハロゲン元素を基板の表面に供給する前処理工程と、前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、を備えることを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の第3の観点にかかる半導体装置の製造方法は、基板の表面にCとHと

から構成される基を結合させる前処理工程と、前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、を備えることを特徴とする。

前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御してもよい。

【0013】

本発明の第4の観点にかかる半導体装置の製造装置は、基板に前処理を施すための第1処理室と、前記第1処理室に、金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する抑制物質を供給する抑制物質供給源と、金属膜又は金属化合物膜を形成する成膜処理を行うための第2処理室と、前記第2処理室内に、前記金属膜又は金属化合物膜を形成するための原料ガスを供給する原料ガス供給源と、を備えることを特徴とする。

【0014】

前記抑制物質供給源は、前記前処理として、前記第1処理室内の所定位置に配置された基板の表面に、 $\text{NH}_3$ の吸着を抑制するハロゲン元素を含むガスを供給し、前記原料ガス供給源は、前記前処理を施された前記基板の表面に $\text{WF}_6$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給して、該基板上に窒化タングステン膜を形成してもよい。

前記抑制物質供給源は、前記ハロゲン元素として、 $\text{WF}_6$ 又は $\text{ClF}_3$ を供給してもよい。

【0015】

前記抑制物質供給源は、ハロゲン元素を含むガスを、前記基板上に実質的に均一に供給するガス導入手段を備えてもよい。

前記第1処理室と前記第2処理室とは、内部を所定の圧力に保持することが可能であり、前記基板を搬送する搬送手段を備えた真空室を介して接続されていてもよい。

【0016】

前記第1処理室と前記第2処理室は、同一の処理室であってもよい。

前記原料ガス供給源は、 $\text{WF}_6$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスをそれぞれ異なる経路で前

記第2処理室内の前記基板上に供給してもよい。

前記抑制物質供給源は、前記前処理として、CとHとから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、前記第1処理室は、前記抑制物質を前記基板の表面に塗布して乾燥させることにより、該基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる塗布乾燥手段を備えてもよい。また、前記第1処理室は、前記抑制物質の蒸気を前記基板の表面に流通させることにより、該基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる手段を備えてもよい。

#### 【0017】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の第1の実施の形態にかかる半導体装置の製造方法について図面を参照して説明する。

図1は、第1の実施の形態にかかる製造方法で用いる熱CVD（化学気相堆積）成膜装置の構成図である。なお、以下では熱CVD成膜装置を、単に成膜装置と称す。

#### 【0018】

以下では、半導体装置、特に半導体装置を構成するキャパシタの下部電極となる膜を形成するための構成を示す。

図1に示すように、成膜装置は、ガス供給源10A、10B、10Cと、シャワーヘッド20と、シャワーヘッドヒータ21と、チャンバ30と、チャンバヒータ31と、サセプタ32と、支持部材33と、排気管40と、バルブ41と、真空ポンプ42と、電源50と、コントローラ51と、から構成されている。

#### 【0019】

ガス供給源10A、10B、10Cは、シャワーヘッド20を介してチャンバ30内にガスを供給する。ガス供給源10A、10Bは、チャンバ30内で半導体ウエハWに所定の処理（前処理や成膜処理等）を施すためのガスをそれぞれ供給する。また、ガス供給源10Cは、半導体ウエハWに所定の処理を施した後、チャンバ30内の反応副生成物や残留ガス等を除去するためのクリーニングガスを供給する。具体的には、ガス供給10Aは、例えば前処理用ガス及び成膜用ガスである $WF_6$ を供給し、ガス供給源10Bは、例えば成膜用ガスである $NH_3$

を供給し、ガス供給源 1 0 C は、例えばクリーニングガスである  $\text{C}_1\text{F}_3$  を供給する。

#### 【0 0 2 0】

シャワーヘッド 2 0 は、図 1 に示すように、チャンバ 3 0 の上壁中央を貫通して設置されている。また、シャワーヘッド 2 0 は、一体化して形成された上下 3 段のブロック体 2 0 A、2 0 B、2 0 C から構成されている。

シャワーヘッド 2 0 の上段ブロック体 2 0 A は、その上面に、ガス供給源 1 0 A、1 0 B、1 0 C にそれぞれ接続される配管 2 2、2 3、2 4 を備える。また、上段ブロック体 2 0 A の内部には、配管 2 2、2 3、2 4 からのガスの流入口 2 5、2 6、2 7 が形成されている。

#### 【0 0 2 1】

ガス流入口 2 5、2 6 は、上段ブロック体 2 0 A 内でそれぞれ分岐して第 1 分岐ガス流路 2 5 A、第 2 分岐ガス流路 2 6 A となる。また、ガス流入口 2 7 は、上段ブロック体 2 0 A 内部で第 2 分岐ガス流路 2 6 A に接続されている。なお、第 1 分岐ガス流路 2 5 A、及び、第 2 分岐ガス流路 2 6 A は、上段ブロック体 2 0 A の下面で均等に分布して開口している。

#### 【0 0 2 2】

中段ブロック体 2 0 B には、第 1 分岐ガス流路 2 5 A、及び、第 2 分岐ガス流路 2 6 A のそれぞれに連通する第 1 中段ガス流路 2 5 B、第 2 中段ガス流路 2 6 B が形成されている。また、第 1 中段ガス流路 2 5 B、及び、第 2 中段ガス流路 2 6 B は、それぞれ中段ブロック体 2 0 B を貫通し、中段ブロック体 2 0 B の下面で開口している。

#### 【0 0 2 3】

下段ブロック体 2 0 C には、第 1 中段ガス流路 2 5 B、及び、第 2 中段ガス流路 2 6 B のそれぞれに連通する第 1 下段ガス流路 2 5 C、第 2 下段ガス流路 2 6 C が形成されている。また、第 1 下段ガス流路 2 5 C、及び、第 2 下段ガス流路 2 6 C は、それぞれ下段ブロック体 2 0 C を貫通し、下段ブロック体 2 0 C の下面で均等に分散して開口している。

#### 【0 0 2 4】

以上のように形成されたガス流路を経由して、ガス供給源10A、10Bから供給されたWF<sub>6</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスがチャンバ30内にほぼ均一に供給される。また、上記したように、ガスの流路が、WF<sub>6</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスのそれぞれに対して設けられているので、ガスがシャワーヘッド20内で反応することを防止することができる。即ち、ガス供給源10A、10Bからそれぞれ供給されたガスは、チャンバ30内で初めて混合される。

なお、図示しないが、シャワーヘッド20には、前処理用ガスや成膜用ガスを希釈するための不活性ガス（Arガスや窒素ガス等）をチャンバ30内へ供給するためのガス流入口（ガス流路）も形成されている。

#### 【0025】

シャワーヘッドヒータ21は、シャワーヘッド20の上面に設置され、シャワーヘッド20の温度を制御することによって、シャワーヘッド20を通過する前処理用ガス、成膜用ガス、クリーニングガス、及び、希釈用ガスの温度をそれぞれ所定温度に設定する。

チャンバ30は、半導体ウエハWに所定の処理を施すための処理室である。

チャンバヒータ31は、チャンバ30の外壁に、チャンバ30を囲むように設置され、チャンバ30を所定温度に設定する。

#### 【0026】

サセプタ32は、チャンバ30内に設置され、図示せぬ搬送機構によって搬入された処理対象の半導体ウエハWを載置する。また、サセプタ32は、半導体ウエハWをサセプタ32の中央へガイドするガイドリング34を周縁部に備えている。また、サセプタ32は、半導体ウエハWの温度を制御するステージヒータ35を内部に備えている。

支持部材33は、チャンバ30内に設置され、サセプタ32を固定して支持する。

排気管40は、チャンバ30内のガスを排気するために、チャンバ30の底部に設置されている。

#### 【0027】

真空ポンプ42は、ガスの流量を調節するバルブ41を介して排気管40に接

続されている。また、真空ポンプ 4 2 と排気管 4 0 との間には、チャンバ 3 0 内で発生した反応副生成物を捕獲するための反応副生成物捕獲用トラップ（図示せず）が設置されている。なお、バルブ 4 1 を調節することによって、チャンバ 3 0 内の圧力を適宜調節することができる。

電源 5 0 は、ステージヒータ 3 5 に電圧を供給する。

コントローラ 5 1 は、記録媒体やネットワーク等を介して予め提供されたデータ等に基づいて、成膜装置を構成する上記各部の動作を制御して成膜する。

#### 【 0 0 2 8 】

次に、以上のような構成の成膜装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。なお、以下に説明する成膜装置の各部の動作は、上記したコントローラ 5 1 によって制御される。

始めに、処理対象である半導体ウエハ W が、図示せぬ搬送機構によって、サセプタ 3 2 上に載置される。

#### 【 0 0 2 9 】

ここでサセプタ 3 2 は、予め電源 5 0 により、ステージヒータ 3 5 に電圧を供給しておき、所定温度（例えば、4 5 0℃）に設定してある。これによって、半導体ウエハ W の温度が 4 5 0℃に設定される。

また、シャワーヘッドヒータ 2 1 及びチャンバヒータ 3 1 は、それぞれシャワーヘッド 2 0、チャンバ 3 0 を所定温度（例えば、1 3 0℃）に設定する。これによって、シャワーヘッド 2 0 内を通る前処理用ガス、成膜用ガス、及び、チャンバ 3 0 の内壁（含シャワーヘッド）は、所定温度（例えば、1 3 0℃）に保持される。

#### 【 0 0 3 0 】

以上のようにして各部の温度が設定された後、図 2 に示すタイムチャートに従って、チャンバ 3 0 内にガスが供給され、前処理及び成膜処理が行われる。

まず、前処理工程では、ガス供給源 1 0 A が、前処理用ガスである  $WF_6$  ガスを 1 0 0 (sccm) で、シャワーヘッド 2 0 を介して半導体ウエハ W の表面に供給する (t 1)。また、前処理用ガスを希釈するための Ar ガスが、2 0 0 (sccm) でシャワーヘッド 2 0 を介してチャンバ 3 0 内に供給される (t 1)。



## 【0031】

上記前処理を30秒間行った後、即ち、前処理用ガスの供給を開始してから30秒経過後(t2)、ガス供給源10Bは、成膜用ガスである $\text{NH}_3$ ガスをチャンバ30内に供給する。この際、ガス供給源10Aは、前処理用ガスとして供給していた $\text{WF}_6$ ガスを成膜用ガスとしてチャンバ30内に供給し続ける。具体的には、それぞれのガスを $\text{WF}_6/\text{NH}_3/\text{Ar}=100/50/200$ (sccm)で27秒間供給する(t2~t3)。これによって、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜が、半導体ウエハ上に形成される。

## 【0032】

上記成膜処理を施された半導体ウエハWは、図示せぬ搬送機構によって、チャンバ30から搬出される。

上記と同様の方法で所定枚数の半導体ウエハWを前処理及び成膜処理した後、チャンバ30をクリーニングする場合には、ステージヒータ35、シャワーヘッドヒータ21、及び、チャンバヒータ31を各々所定温度、例えば300℃、130℃、130℃に設定し、ガス供給源10Cから、チャンバ30内にクリーニングガス( $\text{ClF}_3$ ガス)を供給し、真空ポンプ42とバルブ41を用いて、チャンバ30内を所定の圧力、例えば1 Torrに保持して、ステージヒータ35、シャワーヘッド20、及び、ガイドリング34等の表面に堆積した窒化タングステン膜を除去する。

## 【0033】

図3(a)は、以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面を模式的に示した図である。図3(b)は、従来の方法で形成された窒化タングステン膜の表面を模式的に示した図であり、図3(a)の窒化タングステン膜と比較するために示してある。なお、従来の方法では、以上のような前処理を行わず、 $\text{NH}_3$ ガスを供給した後に $\text{WF}_6$ ガスを供給して窒化タングステン膜を半導体ウエハW上に形成している。

## 【0034】

以上に示したように、前処理を行った後に窒化タングステン膜を形成した場合、図3(a)に示すように、窒化タングステン膜の表面には、凹凸が形成されて

いる。

一方、前処理を行わずに窒化タングステン膜を形成した場合、図 3 (b) に示すように、窒化タングステン膜の表面は平滑である。

図 3 (a) 及び図 3 (b) に示したような窒化タングステン膜の表面は、実際に SEM (走査型電子顕微鏡) で観察することができた。

#### 【0035】

以上の結果から、以下のことが示される。

窒化タングステン膜の成膜前に、半導体ウエハ W の表面に  $WF_6$  を供給することによって、窒化タングステン膜の成長を制御することができる。これは、最初に供給された  $WF_6$  が、成膜初期に形成される核 (成長核) の形成を抑制 (又は阻止) するためであると考えられる。即ち、 $WF_6$  が窒化タングステン膜のもう 1 つの原料ガスである  $NH_3$  の半導体ウエハ W への吸着を阻止し、核の密度を減少させるためと考えられる。

#### 【0036】

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。このようなキャパシタは、例えば図 4 に示すように構成されている。図 4 に示すように、キャパシタは、半導体ウエハ W 上の  $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、BPSG 等の層間絶縁膜上に、直接又は窒化チタン膜を形成した後に形成された窒化タングステン膜 110 上に、容量絶縁膜 120 及び金属膜 (又は金属化合物膜) 130 がこの順で形成されることによって形成される。

また、以上のようなキャパシタは、トレンチ構造としてトランジスタと組み合わせられることによって、大容量のメモリ (DRAM) を構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

#### 【0037】

次に、本発明の第 2 の実施の形態にかかる半導体装置の製造方法について図面を参照して説明する。

第 2 の実施の形態にかかる製造方法で用いる成膜装置は、第 1 の実施の形態で

示した成膜装置と実質的に同一である。但し、ガス供給源 10C は、ハロゲンガスである  $\text{ClF}_3$  ガスを前処理用ガス及びクリーニングガスとして、チャンバ 30 内に供給する。また、以下の説明では省略するが、成膜装置の各部の動作は、コントローラ 51 によって制御されている。

#### 【0038】

始めに、処理対象である半導体ウエハ W が、図示せぬ搬送機構によって、サセプタ 32 上に載置される。

以下に示すようにして半導体ウエハ W に前処理を施す。

予め電源 50 により、ステージヒータ 35 に電圧を供給し、ステージヒータ 35 を  $150^\circ\text{C}$  に設定しておく。これによって、半導体ウエハ W をサセプタ 32 上に載置し、半導体ウエハ W の温度が  $150^\circ\text{C}$  に設定される。

#### 【0039】

そして、ガス供給源 10C は、前処理用ガスである  $\text{ClF}_3$  ガスをシャワーヘッド 20 を介してチャンバ 30 内に供給する。この際、バルブ 41 を調節することにより、 $\text{ClF}_3$  の分圧が  $50\text{mTorr}$  になるように、チャンバ 30 内の圧力を調整する。

以上のようにして、半導体ウエハ W の表面に  $\text{ClF}_3$  ガスを 30 秒間供給することによって、前処理を行う。

#### 【0040】

以上のようにして半導体ウエハ W に前処理を施した後、電源 50 はステージヒータ 35 を  $300\sim 600^\circ\text{C}$ （具体的には、例えば  $450^\circ\text{C}$ ）に設定する。これによって、半導体ウエハ W の温度が  $450^\circ\text{C}$  に設定される。

また、シャワーヘッドヒータ 21、及び、チャンバヒータ 31 は、それぞれシャワーヘッド 20、チャンバ 30 を所定温度（例えば、 $130^\circ\text{C}$ ）に設定する。これによって、シャワーヘッド 20 内を通るガス、及び、チャンバ 30 の内壁は、所定温度（例えば、 $130^\circ\text{C}$ ）に保持される。

#### 【0041】

その後、ガス供給源 10A、10B は、シャワーヘッド 20 を介して、チャンバ 30 内に成膜用ガスである  $\text{WF}_6$  ガス及び  $\text{NH}_3$  ガスを、次に示すような成膜

プロセスで供給する。また、必要に応じて、原料ガスを希釈するためのArガスが、シャワーヘッド20を介してチャンバ30内に供給される。

上記成膜プロセスは、第1ステップと、第2ステップと、から構成されている。

#### 【0042】

第1ステップでは、チャンバ30内の圧力を1Torrに設定する。そして、成膜用ガス及び希釈用ガスを、 $WF_6/NH_3/Ar = 0/50/200$  (sccm) で、30秒間供給する。

第2ステップでは、チャンバ30内の圧力を1Torrに設定する。そして、成膜用ガス及び希釈用ガスを、 $WF_6/NH_3/Ar = 100/50/200$  (sccm) で、27秒間供給する。

以上の成膜処理によって、前処理を施された半導体ウエハW上に窒化タングステン膜が形成される。

#### 【0043】

図5は、以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面形状を模式的に示した図である。

図5に示すように、成膜前に $ClF_3$ ガスを供給することによって、窒化タングステン膜の表面には、比較的小さな凹凸が多数形成された。このような、凹凸形状は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

#### 【0044】

以上の結果から、 $ClF_3$ （ハロゲン元素）を含むガスは、物性的に半導体ウエハW表面に吸着しやすく、ハロゲン元素を窒化タングステン膜の形成前に、半導体ウエハW表面に供給することによって、 $NH_3$ の半導体ウエハWへの吸着が阻止される。その結果、成膜初期に形成される核（成長核）の密度が減少し、窒化タングステン膜の表面が凹凸形状になると考えられる。

#### 【0045】

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。なお、キャパシタは、例えば図4に示したように構成される。そして、このような

キャパシタは、トランジスタと組み合わされることによって、大容量のメモリを構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

#### 【0046】

次に、本発明の第3の実施の形態にかかる半導体装置の製造方法について図面を参照して説明する。

第3の実施の形態にかかる製造方法では、前処理として、半導体ウエハW上に $C_2H_5OH$ （アルコール類）を塗布して乾燥させる。このため、例えば図6に示すような製造装置を用いることによって、前処理を簡単に行うことができる。

#### 【0047】

製造装置は、図6に示すように、前処理室1と、搬送機構2と、成膜装置3と、ロードロック室4と、から構成されている。

前処理室1は、スピncコータ1aを備え、半導体ウエハW上に $C_2H_5OH$ を塗布する。

#### 【0048】

搬送機構2は、搬送アーム等を備え、前処理室1と成膜装置3との間で半導体ウエハWを搬送する。

成膜装置3は、第1及び第2の実施の形態で示した成膜装置と実質的に同一であり、前処理を施された半導体ウエハW上に窒化タングステン膜を形成する。

ロードロック室4は、成膜装置3内の圧力を保持しながら半導体ウエハWを搬送するために設けられている。即ち、搬送機構2は、ロードロック室4を介して成膜装置3への半導体ウエハWの搬送を行う。

#### 【0049】

次に、以上のような構成の製造装置の動作について説明する。

始めに、前処理室1で、半導体ウエハWに前処理を施す。具体的には、スピncコータ1aによって、半導体ウエハW表面に $C_2H_5OH$ を回転塗布して乾燥させる。なお、アルコール類である $C_2H_5OH$ を半導体ウエハWに塗布して乾燥させるため、常温、大気圧下で前処理を行うことができる。

上記前処理を半導体ウエハWに施した後、搬送機構2は、半導体ウエハWをロードロック室4を介して成膜装置3に搬入する。

成膜装置3では、第2の実施の形態で示した成膜プロセスで、半導体ウエハW上に窒化タングステン膜が形成される。

#### 【0050】

図7は、以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面形状を模式的に示した図である。

図7に示すように、窒化タングステン膜の表面には、比較的小さいが第2の実施の形態（図5）よりも大きな凹凸が多数形成された。このような、凹凸形状は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

#### 【0051】

以上の結果から、アルコール類のような極性を有する有機溶媒は、半導体ウエハW表面に吸着しやすく、窒化タングステン膜の形成前に、半導体ウエハW表面にアルコール類を塗布することによって、 $\text{NH}_3$ の半導体ウエハWへの吸着が阻止される。その結果、成膜初期に形成される核（成長核）の密度が減少し、窒化タングステン膜の表面が凹凸形状になると考えられる。

#### 【0052】

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。なお、キャパシタは、例えば図4に示したように構成される。そして、このようなキャパシタは、トランジスタと組み合わせられることによって、大容量のメモリを構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

また、上記前処理では、アルコール類を用いることによって、前処理に必要な装置の構成が簡単になり、装置のコストを抑えることができる。

#### 【0053】

次に、第4の実施の形態にかかる半導体装置の製造方法について図面を参照して説明する。

第 4 の実施の形態にかかる製造方法では、HMD S を用いて前処理を行う。具体的には、HMD S の蒸気に半導体ウエハ W を暴露して乾燥させる。この前処理は、大気圧下で行われるので、例えば、図 8 に示すような製造装置で、前処理及び成膜処理を行うことができる。

製造装置は、図 8 に示すように、前処理室 1 と、搬送機構 2 と、成膜装置 3 と、ロードロック室 4 と、から構成されている。

【 0 0 5 4 】

前処理室 1 は、半導体ウエハ W を載置するステージ 1 b と、ステージ 1 b を加熱することによって半導体ウエハ W を所定温度に設定するステージヒータ 1 c と、HMD S の蒸気を噴出する蒸気供給源 1 d と、蒸気供給源 1 d を加熱して蒸気を所定温度に設定する蒸気ヒータ 1 e と、を備え、半導体ウエハ W 上に HMD S の蒸気を供給する。

【 0 0 5 5 】

搬送機構 2 は、搬送アーム等を備え、前処理室 1 と成膜装置 3 との間で半導体ウエハ W を搬送する。

成膜装置 3 は、第 1 及び第 2 の実施の形態で示した成膜装置と実質的に同一であり、前処理を施された半導体ウエハ W 上に窒化タンゲステン膜を形成する。

ロードロック室 4 は、成膜装置 3 内の圧力を保持しながら半導体ウエハ W を搬送するために設けられている。即ち、搬送機構 2 は、ロードロック室 4 を介して成膜装置 3 への半導体ウエハ W の搬送を行う。

【 0 0 5 6 】

次に、以上のような構成の製造装置の動作について説明する。

始めに、前処理室 1 のステージヒータ 1 c を用い、ステージ 1 b を加熱して、ステージ 1 b の温度を 2 5 ° C に設定する。

また、蒸気ヒータ 1 e は、HMD S の蒸気が 2 5 ° C となるように、蒸気供給源 1 d を加熱する。

その後、前処理室 1 のステージ 1 b 上に処理対象である半導体ウエハ W を載置し、半導体ウエハ W の温度を 2 5 ° C に設定する。

【 0 0 5 7 】

半導体ウエハWが所定温度になった後、蒸気供給源1dは、半導体ウエハWの表面に25℃に加熱されたHMDSの蒸気を供給する。

以上に示した前処理を大気圧下で120秒間行った後、搬送機構2は、半導体ウエハWをロードロック室4を介して成膜装置3に搬入する。

成膜装置3では、第2の実施の形態で示した成膜プロセスで、半導体ウエハW上に窒化タングステン膜が形成される。

#### 【0058】

図9は、以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面形状を模式的に示した図である。

図9に示すように、窒化タングステン膜の表面には、比較的大きな凹凸が多数形成された。このような、凹凸形状は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

以上の結果から、HMDSの蒸気に半導体ウエハW表面を暴露すると、半導体ウエハW表面にある-OH基の-Hが-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>に置換され、この半導体ウエハW表面に形成された-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基が、NH<sub>3</sub>の半導体ウエハWへの吸着を阻止する。その結果、窒化タングステン膜の成膜初期に形成される核（成長核）の密度が減少し、窒化タングステン膜の表面が凹凸形状になると考えられる。

#### 【0059】

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。なお、キャパシタは、例えば図4に示したように構成される。そして、このようなキャパシタは、トランジスタと組み合わせられることによって、大容量のメモリを構成することができる。

#### 【0060】

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

また、前処理は大気圧下で行われるので、前処理を行うために真空ポンプ等の装置を設ける必要がなく、その分装置のコストを抑えることができる。



なお、第1乃至第4の実施の形態で示したように、前処理に用いる物質が異なると、形成された窒化タングステン膜の表面に形成される凹凸の大きさや数等が異なる。即ち、以上に示した前処理に用いる物質は、製造されるキャパシタの使用目的等に応じて使い分けることが可能である。

#### 【0061】

また、第1乃至第4の実施の形態で示したように、前処理を行うことによって、成膜初期の核形成が抑制され、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜が形成されるので、前処理を施す時間を変えることによって、凹凸の大きさや数を制御することができる。

#### 【0062】

また、第2の実施の形態では、前処理の条件を、半導体ウエハWの温度を300℃、 $\text{ClF}_3$ の分圧を10mTorr、 $\text{ClF}_3$ の流通時間を30秒としても、窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を得ることができる。

さらに、前処理でハロゲン元素( $\text{WF}_6$ や $\text{ClF}_3$ 等)を用いる場合、窒化タングステン膜を成膜する製造装置を図10に示すような構成にしてもよい。具体的には、図10に示すように、前処理室1と成膜装置3とは、真空搬送室5を介して接続されている。また、真空搬送室5には、真空搬送室5内の圧力を保持したまま半導体ウエハWを搬送できるように、ロードロック室4が接続されている。このように、前処理室1と成膜装置3とを真空搬送室5を介して接続することによって、半導体ウエハW表面の酸化、水分の吸着、及び、半導体ウエハW上の形成物の脱離等を防止することができる。

#### 【0063】

また、第3及び第4の実施の形態では、前処理室1と、成膜装置3とが別々に設置されている例を示したが、前処理室1と成膜装置3とが同一の処理室であってもよい。

また、第3の実施の形態で示した前処理では、アルコール類の代わりにHMDSやアセトン等のケトン類を塗布して乾燥させても、上記と同様の効果を得ることができる。

また、第4の実施の形態で示した前処理では、HMDSの代わりにアルコール

類やケトン類の蒸気に半導体ウエハW表面を暴露して乾燥させてもよい。これによっても、上記と同様の効果を得ることができる。

#### 【0064】

#### 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によって、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸を形成することができる。これによって、大容量のキャパシタを製造することができる。

また、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

さらに、前処理と成膜処理とを同一の処理室内で行うことによって、製造装置の構成が簡単になり、その分装置のコストを抑えることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

第1の実施の形態にかかる熱CVD（化学気相堆積）成膜装置（成膜装置）の構成図である。

#### 【図2】

第1の実施の形態で行われる前処理及び成膜処理でのガスの供給を示すタイムチャートである。

#### 【図3】

（a）は、 $WF_6$ を用いた前処理後に形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。（b）は、前処理を行わずに形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

#### 【図4】

第1の実施の形態で形成された窒化タングステン膜を用いたキャパシタの構成を示す断面図である。

#### 【図5】

前処理にハロゲン元素を用いて形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

#### 【図6】

第 3 の実施の形態で使用される製造装置の構成図である。

【図 7】

前処理にアルコール類を用いて形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

【図 8】

第 4 の実施の形態で使用される製造装置の構成図である。

【図 9】

前処理に HMD S を用いて形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

【図 1 0】

前処理にハロゲン元素を用いる場合に使用される製造装置の他の構成図である。

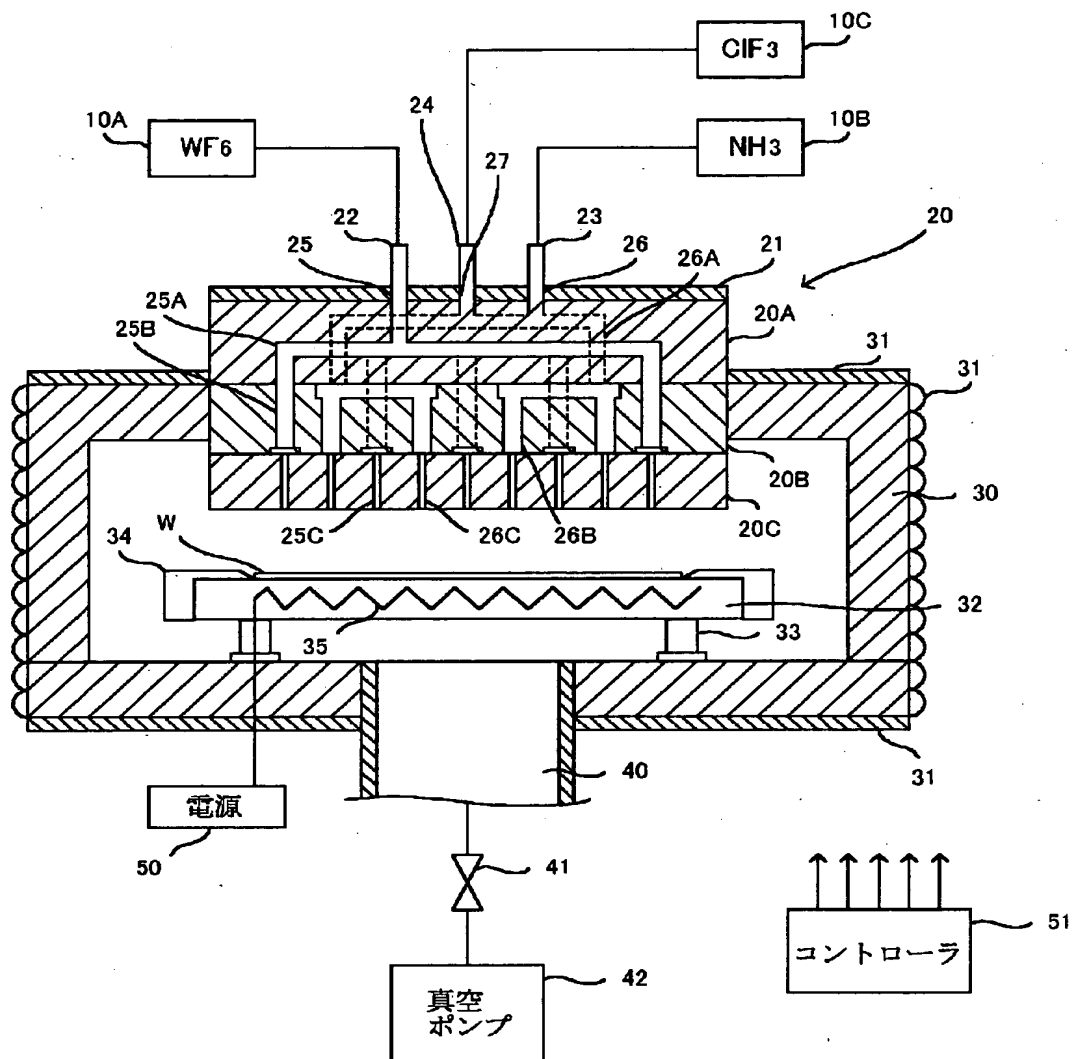
【符号の説明】

- 1 前処理室
- 1 a スピンコータ
- 1 b ステージ
- 1 c ステージヒータ
- 1 d 蒸気供給源
- 1 e 蒸気ヒータ
- 2 搬送機構
- 3 成膜装置
- 4 ロードロック室
- 5 真空搬送室
- 1 0 A ガス供給源
- 1 0 B ガス供給源
- 1 0 C ガス供給源
- 2 0 シャワーヘッド
- 2 0 A 上段ブロック体
- 2 0 B 中段ブロック体

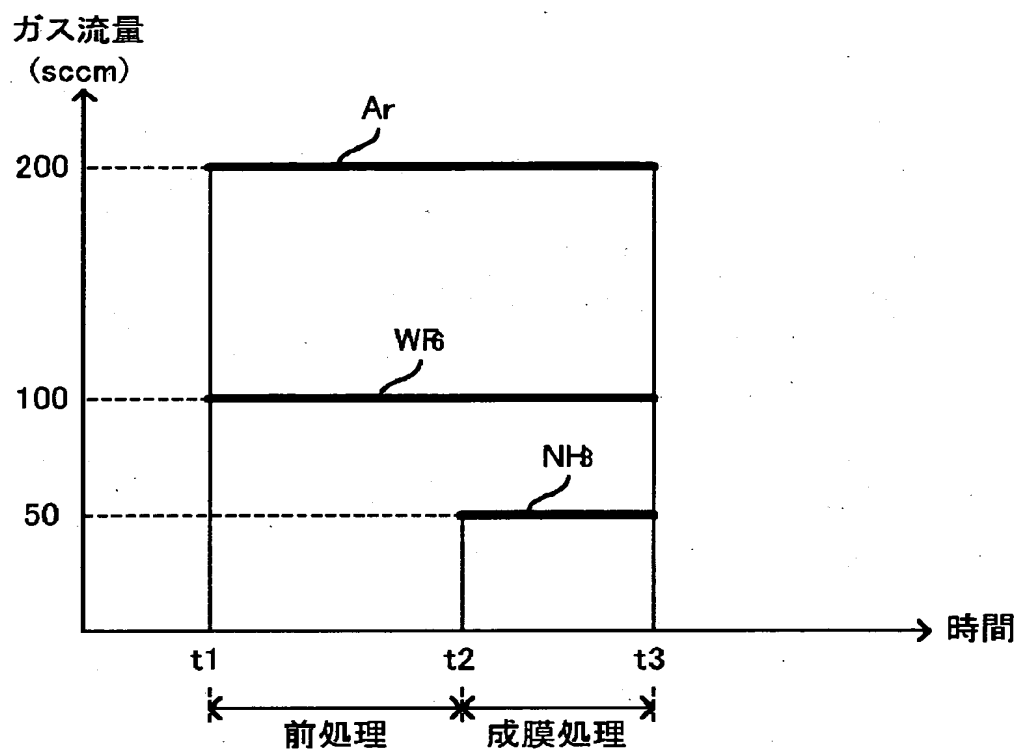
- 2 0 C 下段ブロック体
- 2 1 シャワーヘッドヒータ
- 2 2 配管
- 2 3 配管
- 2 4 配管
- 2 5 ガス流入口
- 2 5 A 第 1 分岐ガス流路
- 2 5 B 第 1 中段ガス流路
- 2 5 C 第 1 下段ガス流路
- 2 6 ガス流入口
- 2 6 A 第 2 分岐ガス流路
- 2 6 B 第 2 中段ガス流路
- 2 6 C 第 2 下段ガス流路
- 2 7 ガス流入口
- 3 0 チャンバ
- 3 1 チャンバヒータ
- 3 2 サセプタ
- 3 3 支持部材
- 3 4 ガイドリング
- 3 5 ステージヒータ
- 4 0 排気管
- 4 1 バルブ
- 4 2 真空ポンプ
- 5 0 電源
- 5 1 コントローラ

【書類名】 図面

【図 1】

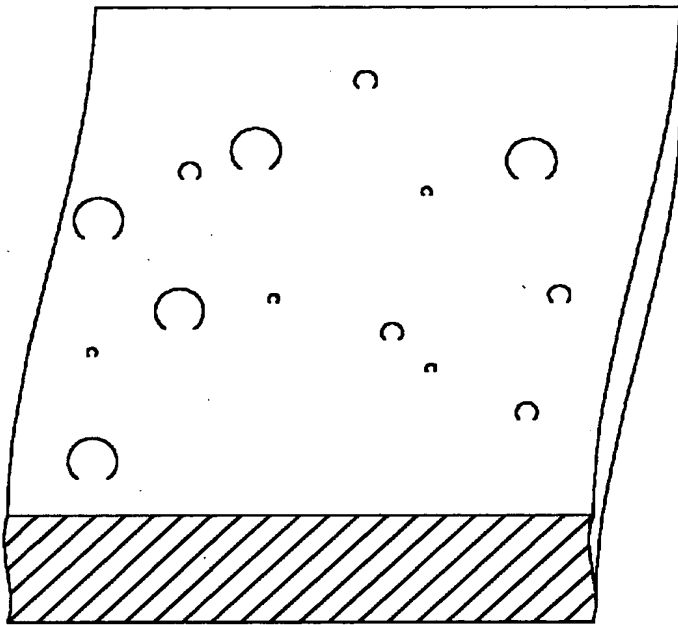


【図 2】

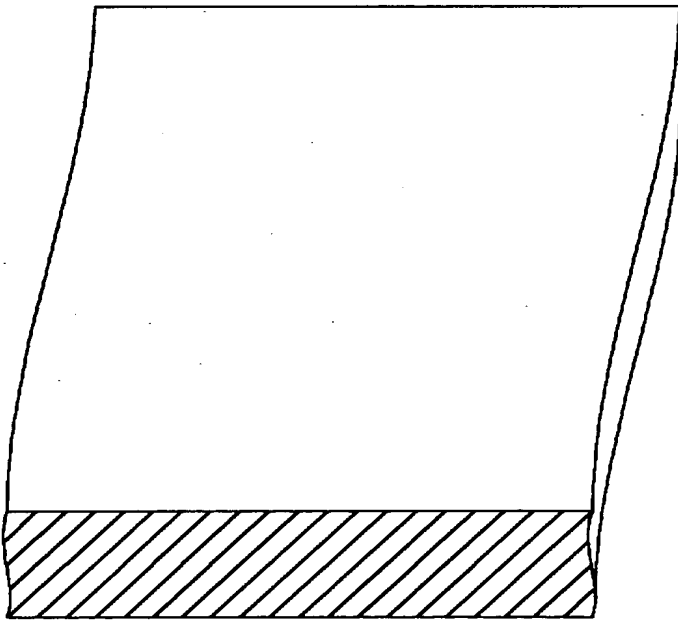


【図 3】

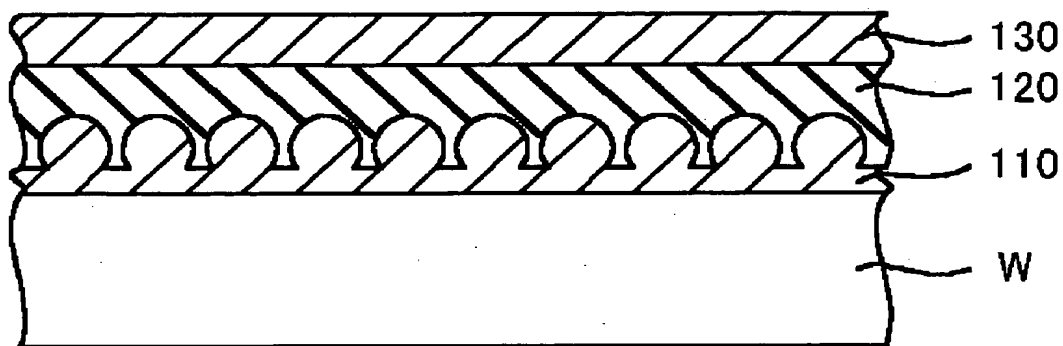
(a)



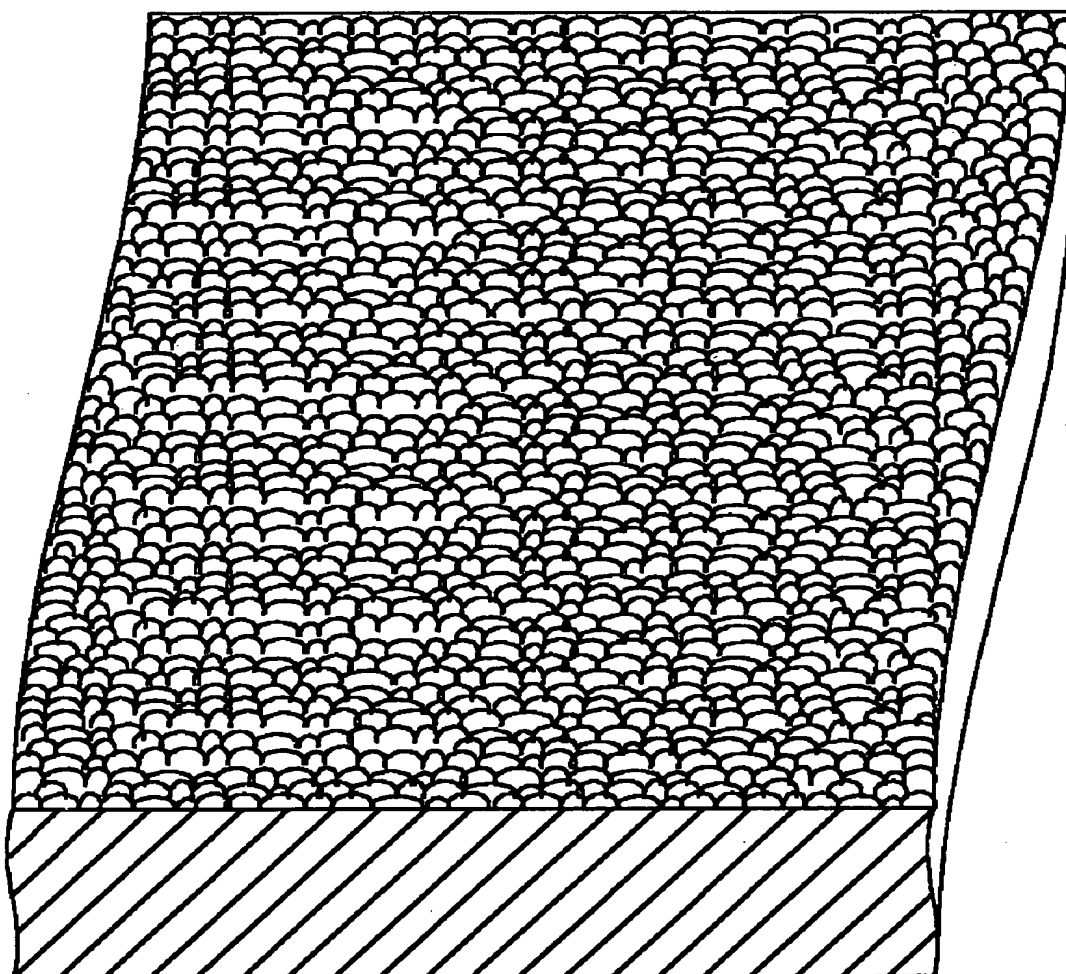
(b)



【図 4】

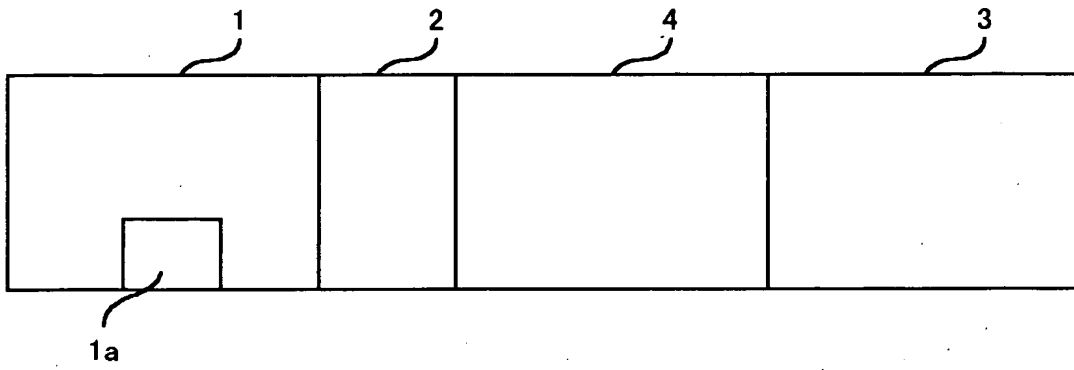


【図 5】

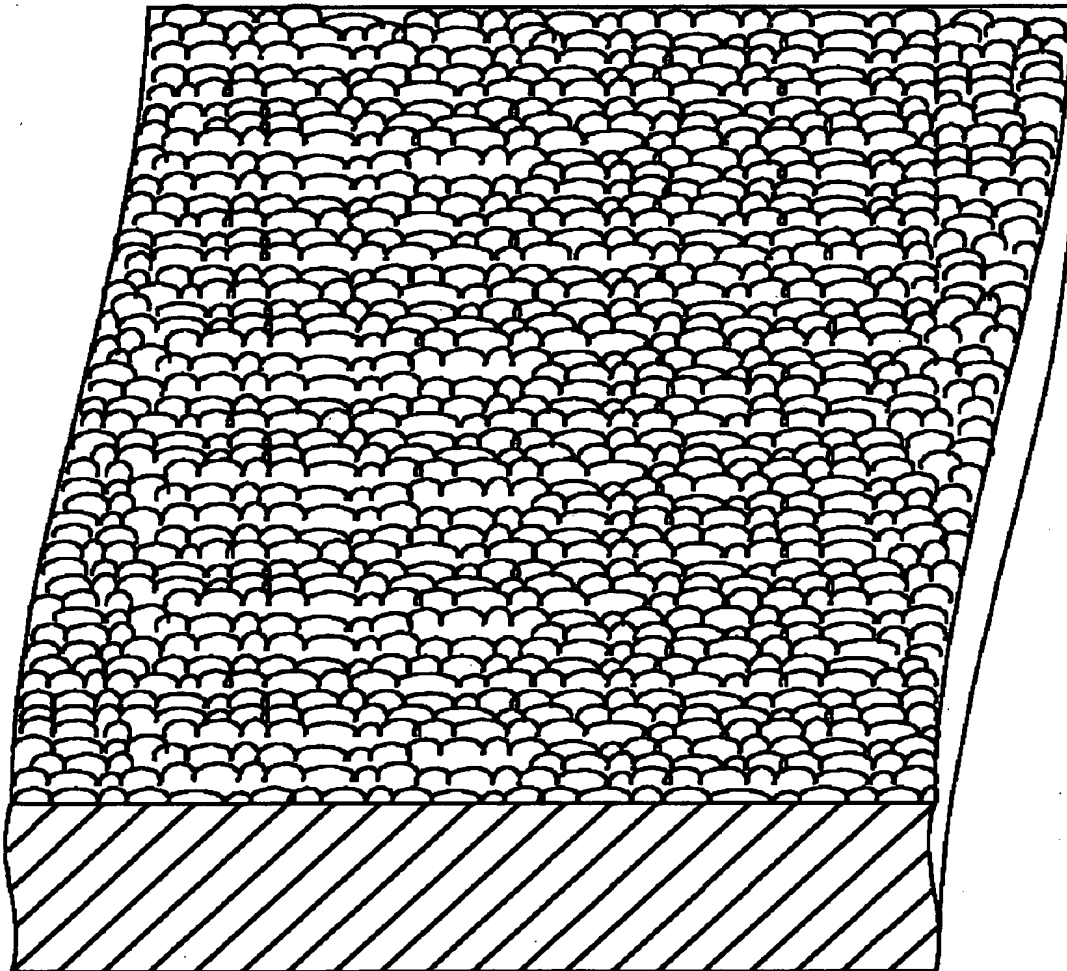




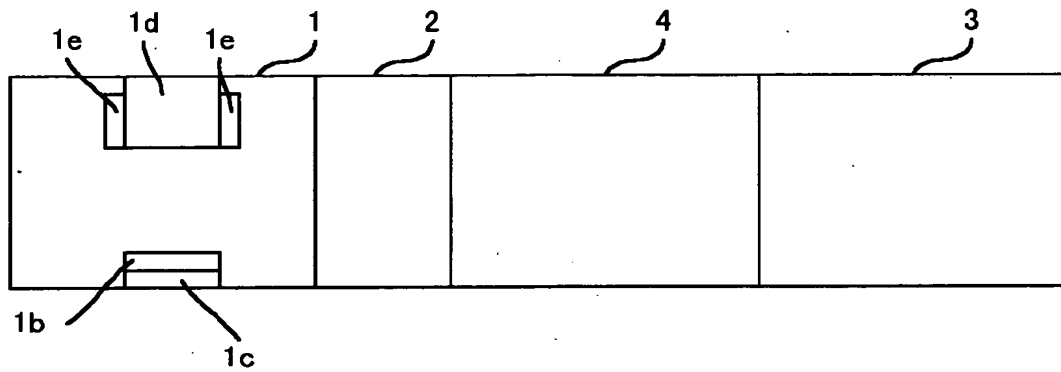
【図 6】



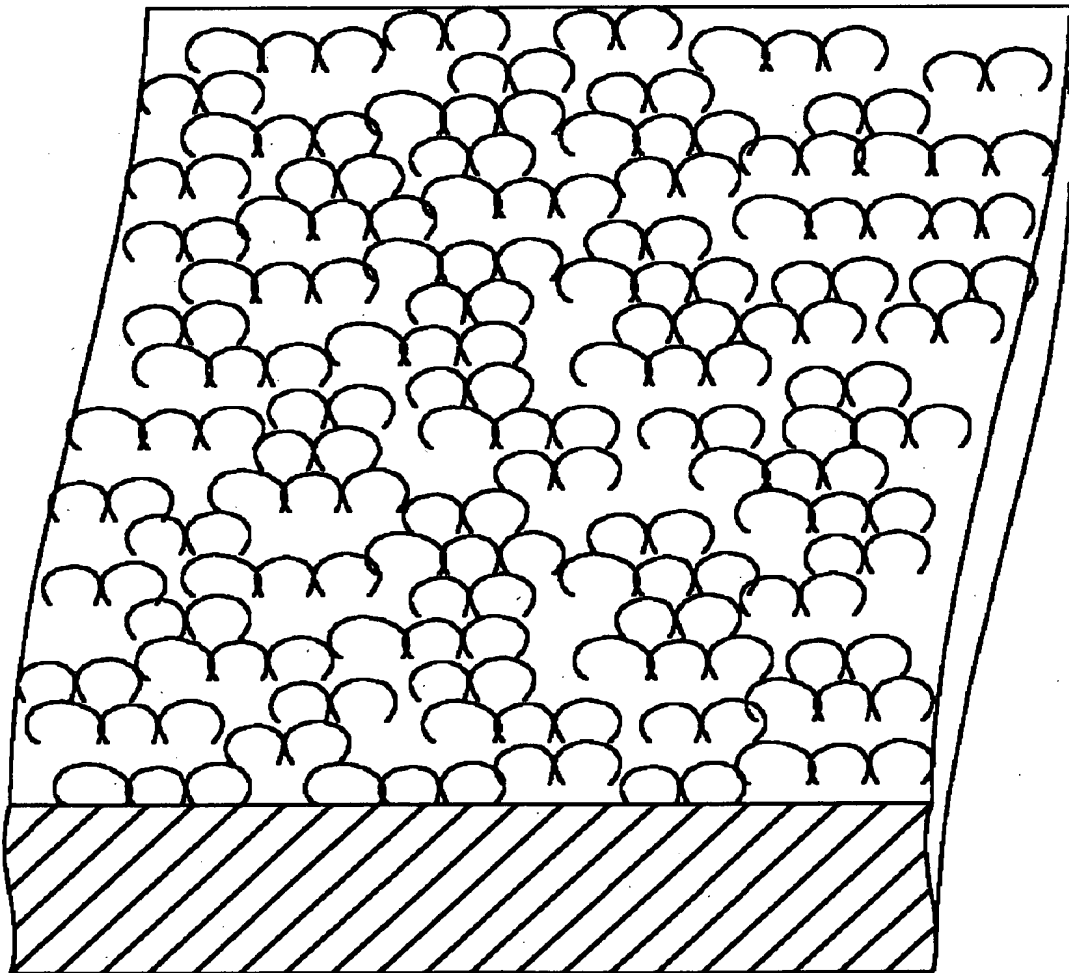
【図 7】



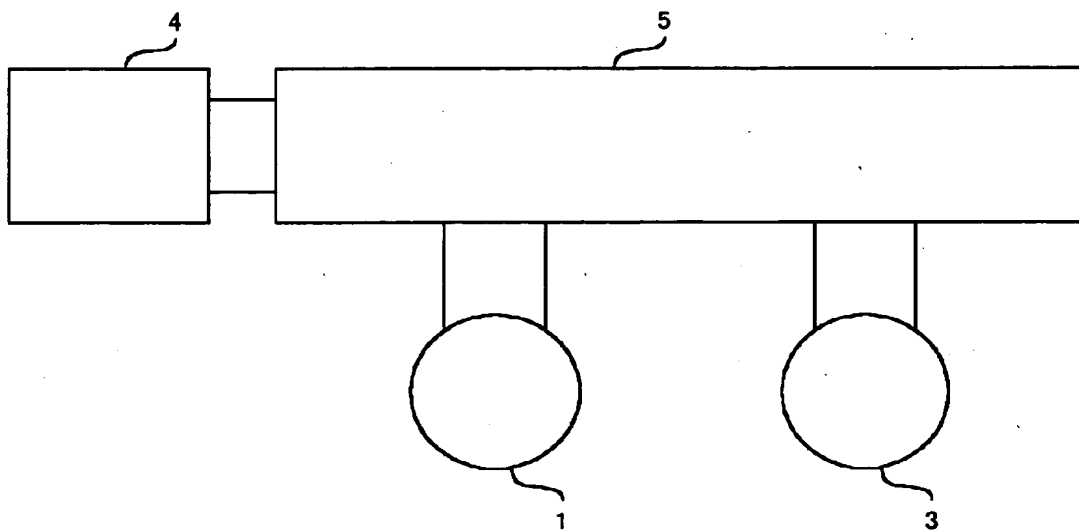
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を形成する。

【解決手段】 ガス供給源 1 0 A は、金属膜が成長するための核の形成を抑制するために、処理対象である半導体ウエハ W の表面に前処理を所定時間施す。その後、ガス供給源 1 0 A 及びガス供給源 1 0 B は、前処理を施された半導体ウエハ W の表面に、それぞれ  $WF_6$  ガス、 $NH_3$  ガスを所定時間供給する。これによって、表面に凹凸形状を有する金属化合物膜である窒化タングステン膜を、半導体ウエハ W 上に形成する。コントローラ 5 1 は、予め提供されたプログラム等に従って、ガス供給源 1 0 A、1 0 B 等の動作を制御する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日	1994年 9月 5日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂5丁目3番6号
氏 名	東京エレクトロン株式会社